

Beschreibung

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Pigment-Masterbatches

5 Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Pigmentkonzentrate in thermoplastischen Polymeren.

Pigmentkonzentrate in thermoplastischen Polymeren, kurz Pigment-Masterbatche genannt, sind seit langem bekannt und werden üblicherweise in der

10 Kunststoffindustrie als leicht dosierbare Stammmischung zur Kunststoffeinfärbung eingesetzt. Das thermoplastische Polymer (Träger) ist dabei auf das jeweilige Endprodukt abgestimmt.

Für die industrielle Produktion von Pigment-Masterbatchen sind kontinuierliche

15 und diskontinuierliche Verfahren bekannt. Üblicherweise wird bei allen bekannten Verfahren das Pigment in Pulverform eingesetzt, was prozesstechnische Nachteile, wie z.B. aufwendige Vorbehandlungsschritte (Trocknung, Mahlung, Additivierung, Vormischungen) und eventuell zusätzliche vorgeschaltete Dispergierschritte mit sich bringt. Um pulverförmige Pigmente im 20 thermoplastischen Träger zu dispergieren, werden meist Dispergierhilfsmittel wie Wachse, Öle oder Stearate zugegeben. Die Zugabemengen der Dispergierhilfsmittel können bis zu 40 Gew.-% und mehr betragen. Diese Stoffe sind allerdings im Masterbatch unerwünscht, da sie zu Problemen bei der Verarbeitung bzw. zu Qualitätseinbußen im Endprodukt führen können. Des 25 weiteren kann selbst durch Zugabe dieser Hilfsmittel nicht immer sichergestellt werden, dass eine optimale Dispergierung erreicht wird. Weiterhin ist bei Einsatz von Pulverpigmenten zur Herstellung hochpigmentierter Pigment-Masterbatche deren geringe Schüttdichte bei der Direktverarbeitung im Extruder von Nachteil.

30 Aus der US-A-4,474,473 und der US-B1-6,273,599 sind kontinuierliche Flush-Verfahren von Pigmenten bekannt, worin wässrige Pigmentpresskuchen in eine hydrophobe organische Phase überführt werden. Dabei entstehen fließfähige

Pigmentdispersionen, die für den Einsatz in Drucktinten und Anstrichfarben geeignet sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein kontinuierliches

5 kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Pigment-Masterbatchen bereitzustellen, das die vorstehend beschriebenen prozesstechnischen Nachteile vermeidet, auf den Einsatz größerer Mengen von Dispergierhilfsmittel verzichten kann und besonders homogene Produkte liefert.

10 Diese Aufgabe konnte durch ein spezielles Extrusionsverfahren, wie nachstehend definiert, gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Pigment-Masterbatches durch Extrusion, dadurch gekennzeichnet, dass

15 a) ein thermoplastisches Polymer in Granulat- oder Pulverform in einen vorzugsweise gleichläufigen Doppelschneckenextruder kontinuierlich eindosiert wird;

b) das eindosierte Polymer im Extruder geschmolzen wird;

c) ein pumpbarer Pigmentpresskuchen, enthaltend vorzugsweise 5 bis

20 35 Gew.-% Pigment, Wasser und/oder organisches Lösemittel, unter erhöhtem Druck durch eine Einlassöffnung des Extruders in das geschmolzene Polymer kontinuierlich eindosiert wird, wobei der Druck so hoch ist, dass die Siedetemperatur des Wassers und/oder organischen Lösemittels höher als die Innentemperatur des Extruders im Bereich dieser

25 Einlassöffnung ist;

d) gegebenenfalls ein Fließverbesserer zur Optimierung der Dosierung hinzugegeben wird;

e) das Pigment aus dem Presskuchen durch Einwirkung von Scherkräften in das geschmolzene Polymer eindispersiert wird;

30 f) das Wasser und/oder organische Lösemittel durch mindestens eine Auslassöffnung des Extruders, die vorzugsweise mit einer Doppelschneckenschleuse kombiniert ist, unter erhöhtem Druck entfernt wird, wobei der Druck so hoch ist, dass die Siedetemperatur des Wassers

und/oder organischen Lösemittels höher als die Innentemperatur des Extruders im Bereich dieser Auslassöffnung ist;

g) die pigmentierte Polymerschmelze aus dem Extruder ausgetragen, abgekühlt und granuliert wird.

5

Zweckmäßigerweise wird der erfindungsgemäße Prozess durch eine vollautomatische Mess- und Regelungseinrichtung gesteuert und geregelt.

Es handelt sich hierbei um ein kontinuierlich durchgeföhrtes Verfahren, das im Gegensatz zu den bekannten Batchverfahren (z.B. Flushen auf einem Kneter bei

10 atmosphärischem Druck und Temperaturen unterhalb des Normalsiedepunktes des Wassers) bei höherem Druck und erhöhter Temperatur wirtschaftliche Durchsatzraten ermöglicht.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein

15 Doppelschneckenextruder mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 25 oder größer geeignet, der eine Einrichtung zur Einföhrung des thermoplastischen Polymers, daran anschließend eine Extrusionsstrecke zum Aufschmelzen des thermoplastischen Polymers, daran anschließend eine Einlassöffnung zur Zudosierung des Pigmentpresskuchens unter erhöhtem Druck, daran
20 anschließend eine Extrusionsstrecke zur Eindispersierung der Pigmentpartikel in das geschmolzene Polymer durch Einwirkung von Scherkräften, und daran anschließend eine oder mehrere Auslassvorrichtung(en) zur Entfernung des Wassers und/oder organischen Lösemittels aus dem Pigmentpresskuchen unter erhöhtem Druck aufweist. Die Prozessparameter (Temperaturen und Druck im
25 Extruder, Differenzdruck bei den Abtrennung von Wasser und/oder Lösemittel und alle Mengenströme) werden vorzugsweise über ein Prozessleitsystem geregelt.

Als thermoplastische Polymere kommen die üblicherweise zur Masterbatchherstellung geeigneten Kunststoffe, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol und dessen Modifikationen sowie EVA in Betracht.

Als Pigmente kommen insbesondere organische Pigmente in Betracht. Beispiele für organische Pigmente im Sinne der Erfindung sind Monoazopigmente,

Disazopigmente, Disazokondensationspigmente, verlackte Azopigmente, Triphenylmethanpigmente, Thioindigopigmente, Thiazinindigopigmente, Perylenpigmente, Perinonpigmente, Anthanthronpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Chinacridonpigmente,

5 Phthalocyaninpigmente, Isoindolinonpigmente, Isoindolinpigmente, Benzimidazolonpigmente, Naphtholpigmente und Chinophthalonpigmente.

Zweckmäßigerweise gelangt das Kunststoffpulver oder –granulat aus einem Vorlagebehälter durch eine gravimetrische Dosierung mittels einer

10 Förderschnecke in den Extruder. Die auf die eindosierten Kunststoffpartikel einwirkenden Scherkräfte des in Betrieb befindlichen Doppelschneckenextruders sowie die Wärmeeinwirkung durch außen am Extruderzylinder installierte elektrische Heizungen bewirken ein Plastifizieren des Kunststoffs.

15 Der Pigmentpresskuchen enthält zweckmäßigerweise zwischen 5 und 35 Gew.-% Pigment, um leicht pumpbar zu sein. Zur Verbesserung der Fließeigenschaften kann weiterhin ein üblicher Fließverbesserer zugegeben werden, vorzugsweise oberflächenaktive Substanzen, wie Oxalkylate oder funktionalisierte Polymere. Der Pigmentpresskuchen ist bevorzugt wässrig, jedoch können auch organische

20 Lösemittel, wie z.B. Chlorbenzole, ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Alkanole, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Amylalkohol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 5 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol,

25 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykolmono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon,

30 Methylpentylketon, Cyclopantan, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Toluol und n-Hexan, ausschließlich oder im Gemisch mit Wasser enthalten sein.

Um die Verdampfung des Wassers und/oder Lösemittels zu verhindern, wird der Pigmentpresskuchen unter erhöhtem Druck, vorzugsweise durch eine Pumpe (z.B. Exzenterschneckenpumpe) bei einem Druck zwischen 1 und 30 bar, in den Extruder eindosiert. Damit das im Extruder aufgeschmolzene Polymer fließfähig

5 bleibt, ist es zweckmäßig, den einzudosierenden Pigmentpresskuchen kurz vor dem Eintritt in den Extruder auf eine Temperatur zwischen 20 und 220°C, vorzugsweise 60 bis 180°C, zu erwärmen. Die Mengenverhältnisse zwischen dem Polymer und dem Pigmentpresskuchen sollten dabei so gewählt werden, dass der entstehende Pigment-Masterbatch etwa 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis
10 50 Gew.-%, Pigment und etwa 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, thermoplastisches Polymer enthält.

In der anschließenden Extrusionsstrecke findet der Übergang des Pigments in das Polymer statt. Ein geeignetes Schneckendesign im Inneren des Extruders bewirkt

15 den Phasenübergang des Pigmentes aus dem Pigmentpresskuchen in die Kunststoffschmelze sowie eine effektive Dispergierung der Pigmentpartikel im Polymer.

Die Abtrennung des Wassers und/oder Lösemittels findet meist bei Temperaturen

20 über 100°C, bevorzugt 120°C bis 240°C und unter erhöhtem Druck (Wert abhängig von der Art der abzutrennenden Flüssigkeit) statt. Dadurch wird dem System keine Verdampfungswärme entzogen; die Pigment/Polymer-Schmelze bleibt in der plastischen Phase. Eine Differenzdruckregelung, vorzugsweise eine vollautomatische Differenzdruckregelung mit Hilfe eines Stellventils, verhindert ein
25 Verdampfen der abzutrennenden Flüssigkeit im Extruder, was zur Folge hätte, dass aufgrund des relativ großen Volumens des Gases die kinetische Energie beim Austritt aus dem System so groß wäre, dass Teile der Pigment/Polymer-Schmelze im Gasstrom mitgerissen würden. Das Wasser und/oder Lösemittel wird dabei vorzugsweise über eine oder mehrere
30 Doppelschneckenschleusen, die für einen Druck bis 30 bar abgedichtet sind, über einen konstanten Differenzdruck flüssig abgetrennt, anschließend abgekühlt und entspannt. Die Wärmeenergie des abgetrennten Wassers und/oder Lösemittels

kann rückgeführt und beispielsweise zum Anwärmen des Presskuchens vor dem Eindüsen in den Extruder verwendet werden.

Noch verbleibende Restmengen an Wasser und/oder Lösemittel können über eine

5 nachfolgende Entgasungseinrichtung (atmosphärisch bzw. Vakuum) am Extruder aus der pigmentierten Polymerschmelze abgezogen werden.

Die pigmentierte Polymerschmelze wird anschließend aus dem Extruder ausgetragen, die entstehenden pigmentierten Polymerstränge abgekühlt,

10 beispielsweise in einem Wasserbad, und granuliert.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet im Vergleich zu herkömmlichen Herstellungsverfahren für Masterbatche, z.B. dem Heiß-Kalt-Mischverfahren, vergleichbare Raum-Zeit-Ausbeuten des Gesamtprozesses, einen geringeren

15 Gesamtenergieverbrauch und überraschenderweise auch bessere Produktqualitäten hinsichtlich der Dispergierung der Pigmente bei deutlich verringertem Anteil oder Verzicht an Dispergierhilfsmitteln. Dies zeigt sich insbesondere in niedrigeren Filterwerten und besseren Foliennoten.

20 Filterwert und Foliennote beschreiben die Dispergierqualität eines Pigmentes in einem Masterbatch. Beim Filterwert wird dabei eine definierte Menge Masterbatch in einem Einschneckenextruder mit nachgeschalteter Zahnradpumpe aufgeschmolzen und durch ein Maschensieb mit definierter Maschenweite gepumpt. Sind im Masterbatch unvollständig dispergierte Pigmentteilchen
25 (Pigmentagglomerate) enthalten, so bleiben diese in den Maschen des Siebes hängen. Dadurch verringert sich der Strömungsquerschnitt des Siebes, was zu einem Druckanstieg vor dem Sieb führt. Die spezifische Druckdifferenz vom Start bis zum Ende des Tests ist der sogenannte Filterwert.

30 Zur Bewertung der Foliennote wird eine Blasfolie hergestellt, die mittels des zu prüfenden Masterbatches eingefärbt wird. Pigmentagglomerate werden dann in der Folie als Stippen sichtbar. Eine Bewertung von Stippenanzahl (Fehlerindex) und Größe erfolgt gegen Referenzmuster.

Korrelation von Fehlerindex und Foliennote:

Fehlerindex (FI)	Foliennote
0-5	1
6-10	1-2
11-100	2
101-200	2-3
201-300	3
301-400	3-4
401-600	4
601-1000	4-5
>1000	5

5 In den nachfolgenden Beispielen bedeutet % Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Zur Herstellung des Masterbatches wurde ein gleichläufiger

Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 27 mm und

10 einem L/D-Verhältnis von 48 (12 Zylinder; 1 Zylinder entspricht 4D) eingesetzt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken lag bei 700 Umdrehungen/Minute. Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Extruders und die Temperaturverteilung im Extruder.

15 Hierbei wurde ein Polyethylengranulat (@Riblene MR 10) über gravimetrische Dosierung kontinuierlich mit konstanter Feedrate (12 kg/h) in den ersten Zylinder des Extruders eindosiert. In den folgenden zwei Zylindern wurde das Polymer aufgeschmolzen. In den 4. Zylinder erfolgte die Zudosierung des wässrigen Presskuchens (Pigmentgehalt: 25 Gew.-% PV Echtgelb HG/P.Y. 180) über eine 20 Exzентerschneckenpumpe (ebenfalls kontinuierlich und mit konstanter Feedrate von 32 kg/h). Der Druck betrug hier 7 bar. Die Temperatur an der Einlassöffnung des Extruders lag bei 140°C. In den Zylindern 5 und 6 wurde das Pigment in das Polymer eingebbracht und dispergiert. Das Wasser wurde anschließend über zwei

Doppelschneckschleusen mit jeweils 200 Umdrehungen/Minute aus den Zylindern 7 und 10 bei Temperaturen > 100°C abgetrennt. Die Zylinder 8, 9 und 11 dienen zur intensiven Dispergierung des Pigments im Polymer. Über eine Lochplatte wurden die Polymerstränge im Anschluss aus dem Extruder gefördert,

- 5 im Wasserbad gekühlt, mit Hilfe einer Absaugung getrocknet und stranggranuliert.

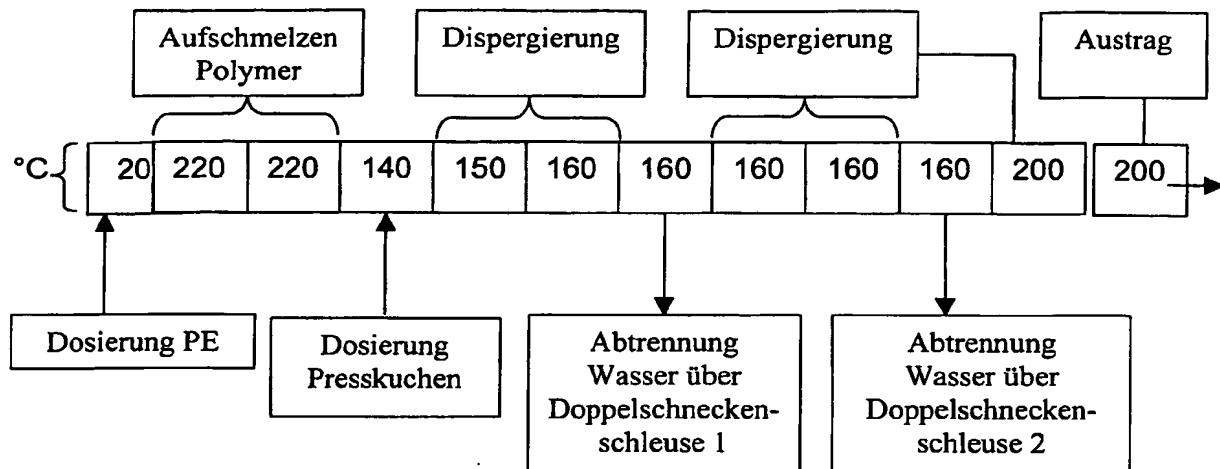


Abbildung 1: Aufbau des Extruders und axiale Temperaturverteilung im Extruder

- 10 Als Produkt wurde ein trockenes Masterbatchgranulat mit einem Pigmentgehalt von 40 % und einem Polyethylengehalt von 60 % hergestellt. Dieses Masterbatch hat, obwohl kein Wachs oder ein ähnliches Additiv zugegeben wurde, eine bessere Dispersion des Pigments im Kunststoff als ein vergleichbarer Produktstandard konventioneller Herstellung (40 % Pigment, 40 % Wachs, 20 % Polyethylen, im Schnellmischer heißgemischt und anschließend im Kühlmischer abgekühlt und extrudiert). Tabelle 1 vergleicht hierzu Foliennote sowie Filterwert.
- 15

Tabelle 1: Foliennote und Filterwert eines Masterbatches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und eines Masterbatchstandards

	Foliennote / FI	Filterwert [bar/g]
Masterbatch aus Presskuchen nach beschriebenem Verfahren	2 / 33	0,2
Produktstandard (Vergleich)	2-3 / 152	0,35

5 Beispiel 2

Zur Herstellung des Masterbatches wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 40 mm und einem L/D-Verhältnis von 52 eingesetzt (13 Zylinder; 1 Zylinder entspricht 4D). Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken lag bei 500 Umdrehungen/Minute.

10 Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Extruders.

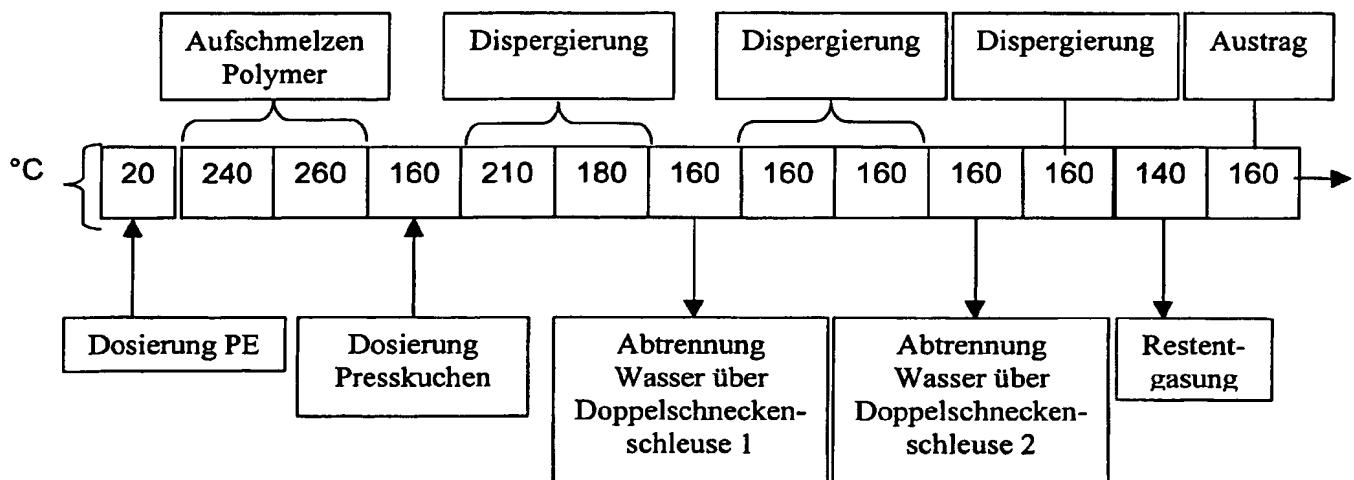


Abbildung 2: Aufbau des Extruders und axiale Temperaturverteilung im Extruder

15 Hierbei wurde das Polypropylengranulat (MFI 36) über gravimetrische Dosierung kontinuierlich mit konstanter Feedrate von 17,5 kg/hr in den ersten Zylinder des Extruders eindosiert. In den folgenden zwei Zylindern wurde das Polymer aufgeschmolzen. In den 4. Zylinder erfolgte die Zudosierung des wässrigen Presskuchens (Pigmentgehalt: 20 Gew.-% PV Echtrosa E/P.R. 122) über eine

Exzentrerschneckenpumpe (ebenfalls kontinuierlich und mit konstanter Feedrate von 37,6 kg/hr). Der Druck betrug hier 8 bar. Die Temperatur an der

Einlassöffnung des Extruders lag bei 160°C. Um einen konstant pumpbaren Presskuchen zu erhalten, wurde dem Presskuchen zur Verbesserung des

- 5 Fließverhaltens noch ein Additiv zugegeben (Acrylpolymerbasis; 1 % bezogen auf den Pigmentgehalt). In den Zylindern 5 und 6 wurde das Pigment in das Polymer eingebracht und dispergiert. Das Wasser wurde über zwei Doppelschneckenschleusen (1: 300 Umdrehungen/Minute; 2: 200 Umdrehungen/Minute) aus den Zylindern 7 und 10 bei Temperaturen > 100°C
- 10 abgetrennt. Die Zylinder 8, 9 und 11 dienen der weiteren Dispergierung des Pigments im Polymer. Zylinder 12 besitzt einen Vakuumanschluss zur Restentfeuchtung der Pigment/Polymerschmelze. Über eine Lochplatte wurden die Polymerstränge aus dem Extruder gefördert, im Wasserbad gekühlt, mit Hilfe einer Absaugung getrocknet und stranggranuliert.

- 15 Als Produkt wurde ein trockenes Masterbatchgranulat mit einem Pigmentgehalt von 29,9 %, einem Additivgehalt von 0,3 % und einem Polypropylengehalt von 69,8 % hergestellt. Verglichen mit einem konventionellen Produktstandard hat dieses Masterbatch eine bessere Foliennote sowie einen besseren Filterwert
- 20 (siehe Tabelle 2). Konventioneller Produktstandard: 30 % Pigment, 30 % Wachs, 40 % Polypropylen, im Schnellmischer heißgemischt und anschließend im Kühlmischer abgekühlt und extrudiert).

Tabelle 2: Foliennote und Filterwert eines Masterbatches nach dem

- 25 erfindungsgemäßen Verfahren und eines Masterbatchstandards

	Foliennote / FI	Filterwert [bar/g]
Masterbatch aus Presskuchen nach beschriebenem Verfahren	2-3 / 128	0,4
Produktstandard (Vergleich)	4 / 530	1,2

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung eines Pigment-Masterbatches durch Extrusion, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 5 a) ein thermoplastisches Polymer in Granulat- oder Pulverform in einen Doppelschneckenextruder kontinuierlich eindosiert wird;
 - b) das eindosierte Polymer im Extruder geschmolzen wird;
 - c) ein pumpbarer Pigmentpresskuchen, enthaltend Pigment, Wasser und/oder organisches Lösemittel, unter erhöhtem Druck durch eine Einlassöffnung des Extruders in das geschmolzene Polymer kontinuierlich eindosiert wird, wobei der Druck so hoch ist, dass die Siedetemperatur des Wassers und/oder organischen Lösemittels höher als die Innentemperatur des Extruders im Bereich dieser Einlassöffnung ist;
 - d) gegebenenfalls ein Fließverbesserer hinzugegeben wird;
- 10 e) das Pigment aus dem Presskuchen durch Einwirkung von Scherkräften in das geschmolzene Polymer eindispersiert wird;
- f) das Wasser und/oder organische Lösemittel durch mindestens eine Auslassöffnung des Extruders unter erhöhtem Druck entfernt wird, wobei der Druck so hoch ist, dass die Siedetemperatur des Wassers und/oder 20 organischen Lösemittels höher als die Innentemperatur des Extruders im Bereich dieser Auslassöffnung ist;
- g) die pigmentierte Polymerschmelze aus dem Extruder ausge tragen, abgekühlt und granuliert wird.

- 25 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder verwendet wird.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Pigmentpresskuchen 5 bis 35 Gew.-% Pigment enthält.

- 30 4) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Auslassöffnung(en) in f) mit einer oder mehreren Doppelschneckschleusen kombiniert ist/sind.

- 5) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer ein Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol oder Ethylenvinylacetat ist.
- 5 6) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment ein organisches Pigment aus der Gruppe der Monoazopigmente, Disazopigmente, Disazokondensationspigmente, verlackten Azopigmente, Triphenylmethanpigmente, Thioindigopigmente, Thiazinindigopigmente, Perylenpigmente, Perinonpigmente, Anthanthronpigmente, 10 Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Chinacridonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Isoindolinonpigmente, Isoindolinpigmente, Benzimidazolonpigmente, Naphtholpigmente oder Chinophthalonpigmente ist.
- 15 7) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Fließverbesserer eine oberflächenaktive Substanz ist.
- 20 8) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Pigment-Masterbatch 10 bis 70 Gew.-% Pigment und 30 bis 90 Gew.-% thermoplastisches Polymer enthält.
- 25 9) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärme des über die Auslassöffnungen abgeführten Wassers und/oder Lösemittels zum Erhitzen des zu dosierenden Presskuchens genutzt wird.
- 10) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasser- und/oder Lösemittelabtrennung in Schritt f) über eine vollautomatische Regelung des Differenzdrucks, vorzugsweise durch ein Stellventil, erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2004/008420	
---------------------------------------------------	--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J3/20 C08J3/22 C09B67/20 B29C47/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C09B B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 256 437 A (ROEHM GMBH) 13 November 2002 (2002-11-13) the whole document -----	1,2,5,7, 8
A	US 5 262 268 A (BERTRAND JACQUES C ET AL) 16 November 1993 (1993-11-16) column 7, line 1 - line 60 claims 1,9,14,18 -----	1,4,10
A	US 5 376 702 A (STIBAL WERNER ET AL) 27 December 1994 (1994-12-27) the whole document -----	1,2,6
A	EP 0 478 987 A (BASF CORP) 8 April 1992 (1992-04-08) column 3, line 5 - column 6, line 45; examples ----- -/-	1-3,6-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2004

Date of mailing of the international search report

04/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008420

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 474 473 A (HIGUCHI HIROSHI ET AL) 2 October 1984 (1984-10-02) cited in the application the whole document -----	1-4,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197911 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1979-20463B XP002302180 & JP 54 014461 A (DAINI SEIKOSHA KK) 2 February 1979 (1979-02-02) abstract -----	1,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1990-004676 XP002302181 & JP 01 288425 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 20 November 1989 (1989-11-20) abstract -----	1,5-7
A	US 4 759 801 A (KAUL BANSI L ET AL) 26 July 1988 (1988-07-26) examples -----	1,3-6,8
A	EP 0 373 300 A (SCHOELLER FELIX JUN FOTO) 20 June 1990 (1990-06-20) the whole document -----	1,2,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP2004/008420	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1256437	A	13-11-2002	DE EP US	10122315 A1 1256437 A1 2003031850 A1	14-11-2002 13-11-2002 13-02-2003
US 5262268	A	16-11-1993	JP JP	3370719 B2 5341569 A	27-01-2003 24-12-1993
US 5376702	A	27-12-1994	DE CN IT JP JP KR US	4039857 A1 1060811 A ,B 1249461 B 2911663 B2 4259528 A 173125 B1 5458478 A	23-04-1992 06-05-1992 23-02-1995 23-06-1999 16-09-1992 30-03-1999 17-10-1995
EP 0478987	A	08-04-1992	AU AU EP US	643070 B2 8467491 A 0478987 A2 5236645 A	04-11-1993 26-03-1992 08-04-1992 17-08-1993
US 4474473	A	02-10-1984	JP JP JP	1312770 C 59001538 A 60031857 B	28-04-1986 06-01-1984 24-07-1985
JP 54014461	A	02-02-1979	JP	55012465 B	02-04-1980
JP 1288425	A	20-11-1989	JP	2580252 B2	12-02-1997
US 4759801	A	26-07-1988	NONE		
EP 0373300	A	20-06-1990	DE DE EP JP JP US	3841457 A1 58909597 D1 0373300 A2 2230235 A 2904830 B2 5049595 A	13-06-1990 21-03-1996 20-06-1990 12-09-1990 14-06-1999 17-09-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008420

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C08J3/20 C08J3/22 C09B67/20 B29C47/10	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C09B B29C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 256 437 A (ROEHM GMBH) 13. November 2002 (2002-11-13) das ganze Dokument -----	1,2,5,7, 8
A	US 5 262 268 A (BERTRAND JACQUES C ET AL) 16. November 1993 (1993-11-16) Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 60 Ansprüche 1,9,14,18 -----	1,4,10
A	US 5 376 702 A (STIBAL WERNER ET AL) 27. Dezember 1994 (1994-12-27) das ganze Dokument -----	1,2,6
A	EP 0 478 987 A (BASF CORP) 8. April 1992 (1992-04-08) Spalte 3, Zeile 5 - Spalte 6, Zeile 45; Beispiele ----- -/-	1-3,6-8
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussetzung oder andere Maßnahmen bezieht *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
22. Oktober 2004	04/11/2004	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Ketterer, M	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008420

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 474 473 A (HIGUCHI HIROSHI ET AL) 2. Oktober 1984 (1984-10-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-4,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197911 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1979-20463B XP002302180 & JP 54 014461 A (DAINI SEIKOSHA KK) 2. Februar 1979 (1979-02-02) Zusammenfassung -----	1,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1990-004676 XP002302181 & JP 01 288425 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 20. November 1989 (1989-11-20) Zusammenfassung -----	1,5-7
A	US 4 759 801 A (KAUL BANSI L ET AL) 26. Juli 1988 (1988-07-26) Beispiele -----	1,3-6,8
A	EP 0 373 300 A (SCHOELLER FELIX JUN FOTO) 20. Juni 1990 (1990-06-20) das ganze Dokument -----	1,2,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008420

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1256437	A	13-11-2002	DE	10122315 A1		14-11-2002
			EP	1256437 A1		13-11-2002
			US	2003031850 A1		13-02-2003
US 5262268	A	16-11-1993	JP	3370719 B2		27-01-2003
			JP	5341569 A		24-12-1993
US 5376702	A	27-12-1994	DE	4039857 A1		23-04-1992
			CN	1060811 A ,B		06-05-1992
			IT	1249461 B		23-02-1995
			JP	2911663 B2		23-06-1999
			JP	4259528 A		16-09-1992
			KR	173125 B1		30-03-1999
			US	5458478 A		17-10-1995
EP 0478987	A	08-04-1992	AU	643070 B2		04-11-1993
			AU	8467491 A		26-03-1992
			EP	0478987 A2		08-04-1992
			US	5236645 A		17-08-1993
US 4474473	A	02-10-1984	JP	1312770 C		28-04-1986
			JP	59001538 A		06-01-1984
			JP	60031857 B		24-07-1985
JP 54014461	A	02-02-1979	JP	55012465 B		02-04-1980
JP 1288425	A	20-11-1989	JP	2580252 B2		12-02-1997
US 4759801	A	26-07-1988	KEINE			
EP 0373300	A	20-06-1990	DE	3841457 A1		13-06-1990
			DE	58909597 D1		21-03-1996
			EP	0373300 A2		20-06-1990
			JP	2230235 A		12-09-1990
			JP	2904830 B2		14-06-1999
			US	5049595 A		17-09-1991